

用“双层簧片分析法”评价碳纤维/环氧树脂等复合体系的固化工艺

北京航空学院 刘士昕

前 言

国外飞机工厂制造复合材料构件绝大部分使用由专业化工厂生产的预浸料,一旦选定预浸料的类型和铺层方法后,复合体系的固化过程便是整个生产工艺中最关键的部分。同样的纤维/树脂复合体系在不同条件下固化可以形成性能相差极大的不同复合材料^[1]。

研究固化的传统方法很多,但它们都有各自的局限性^[2]。用“双层簧片分析法”对碳纤维/环氧树脂等复合材料进行DMA的温度或时间扫描,只需很少量的试样便可实现对固化过程的连续监测以及进行固化工艺的探讨。

“双层簧片分析法”与“扭辫分析法”(TBA)等相比,前者的研究对象可以是处于任何存放期的预浸料,这对于航天、航空用复合材料构件的研制有着特别的意义;此外,TBA只能测量试样的相对刚度,而“双层簧片分析法”还可以计算出预浸料片模量的绝对值等动态力学数据。

实 验 部 分

1. 仪器:自制EV-1型振簧仪^[3]。

2. 试样:由于未固化的预浸料中的树脂在升温过程中要经历“软化”阶段,预浸料刚性太小以及阻尼太高,以致不能显示可分辨的共振,因此需要将它靠自身的粘性粘到刚性的载体——金属片上,制成“双层簧片”试样。用“双层簧片”对预浸料进行动态力学分析的方法简称为“双层簧片分析法”。

3. 数据处理:对金属片进行的DMA温度谱测试后得出结论:“双层簧片”试样的模量和内耗对温度的依赖关系反映了预浸料固化过程中动态力学性能的变化规律^[3]。由于双层簧片的等效弹性模量或其中预浸料的模量的计算比较复杂,而且人们在研究固化时往往更感兴趣的不是动态数据的绝对值,而是这些信息随温度或时间的变化规律。因此,本文用相对弹性模量“ E_r' ”作图,而不用模量的绝对值。 E_r' 定义为:

$$E_r' = E_T'/E_0' \text{ 或 } E_r' = E_t'/E_0' \quad (1)$$

其中 E_0' 为零时刻或室温下试样的弹性模量, E_T' 和 E_t' 分别为温度 T 时和时间 t 时的模量。

已知簧片的模量与试样的几何尺寸、密度及共振频率(f_r)有关^[3],又由于固化时高聚物试样的几何因子变化很小^[2],可忽略不计,因此簧片试样在不同 T 或 t 时的模量可近似看作直接正比于其共振频率的平方(f_r^2),即:

$$E_r' = E_T'/E_0' = f_{rT}^2/f_{r0}^2$$

$$\text{或 } E_r' = E_t'/E_0' = f_{rt}^2/f_{r0}^2 \quad (2)$$

式中 f_r 的下标“0”、“T”、“t”的意义和 E' 的下标同。

结果和讨论

1. 对预浸料固化全过程的监测

将浸有环氧树脂的碳纤维束制成“双层簧片”,在等速升温时测定弹性模量 E_r' 和内耗 $\text{tg}\delta$ 随温度的变化。一典型的结果示于图1。可以看出:体系的 E_r' 经历短暂的缓慢下降后便

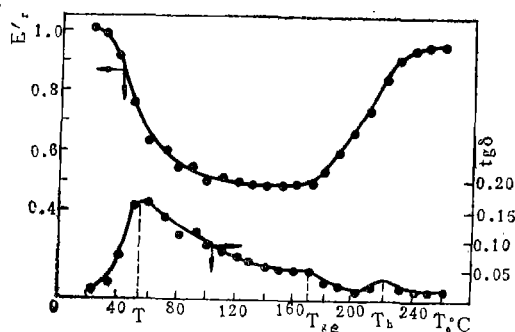


图1 预浸料制“复合簧片”试样固化时的“热-力谱”(预浸料存放期106天; 试验升温速度2°C/分)

急剧减小, 这是未固化的树脂的“软化”引起的, 此时 $tg\delta$ 曲线上出现第一个驼峰, 其峰顶温度(约55°C)可称之为软化温度“ T_s ”; 随后 T 升高, 既使树脂的粘度及模量继续降低, 又使聚合物分子链生长和支化, 从而增加树脂的模量, 其综合结果使 E_r' 曲线中段变得平坦; 当 T 再升高到约 170°C 时, 线型和支化的分子开始转向一个网型大分子, 树脂中不溶性凝胶状物大量地产生, 使 E_r' 曲线上拐, $tg\delta$ 曲线上对应地出现一“肩状峰”, 可称此时的树脂“凝胶化”了以及称相应的温度为凝胶化温度“ T_{ge} ”; T 继续升高, 固化反应进一步进行, 网型分子转为体型分子, 因此 E_r' 急剧提高, 并且其速率在 220°C 左右经历一最大值, 这时 $tg\delta$ 曲线上又出现第二个驼峰, 它标志着树脂的交联达到相当高的程度, 即树脂“硬化”——交联密度增加抑制了分子的运动, 与“硬化”相关的峰温可称为硬化温度“ T_h ”。在 T_h 以上, 随着固化反应趋于“完全”, E_r' 的增长也逐渐缓慢下来。

2. 凝胶化峰出现时间与温度的关系

用“拉丝法”测定等温固化的凝胶化时间既不严格, 也没有明确的物理意义。

采用“双层簧片分析法”将预浸料试样置于振簧仪的恒温炉中, 观察并记录第一个损耗峰—凝胶峰出现的时间, 将这定义为“凝胶化时间” t_{ge} ^[2], 如图2所示; 再将在各温度下所得之 t_{ge} 对 T 作图, 便可得该体系的 $t_{ge}-T$

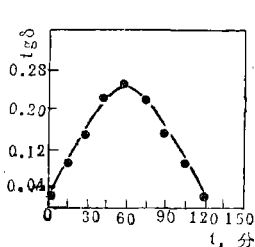


图2 “凝胶峰”出现的时间(恒温于160°C)

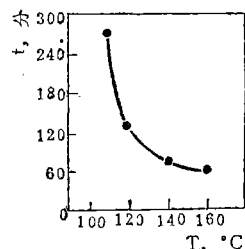


图3 “凝胶峰”出现的时间与温度的关系

关系曲线, 如图3所示。由图可见, 在高温段(140~160°C) T 的变化对 t_{ge} 的影响不大, 而在低温段(110~120°C) 温度降低10°C, t_{ge} 大大地延长了。从曲线可以预计: 如果固化采用低于110°C的温度, t_{ge} 将会很长, 给成型工艺造成很大困难。

3. 固化温度和时间的探讨

用“双层簧片”试样模拟碳纤维带/环氧树脂的固化工艺, 得“时-力谱”, 如图4、5所示。由于复合体系的模量增长正比于树脂基体的交联密度的增加^[2], 因此, 可以从 $E_r'-t$ 曲线来考察树脂的固化规律, 例如图4中170°C固化的试样的 E_r' 增长较图5中140°C固化者的迅速, 表明其树脂交联密度提高速度较后者快, 在恒温20多分钟后 E_r' 的增长速率便达到最大值, 恒温约50多分钟后, E_r' 的增长逐渐缓慢下来, 表示固化反应趋向“终止”。而在140°C固化的后者 E_r' 增长一直比较缓慢, 且经4小时后, E_r' 仍有较前者明显的增长趋势, 表示固化过程始终进行得比较缓慢且尚未“完全”。

将经上述“时-力谱”测试的试样冷却, 再进行第二次温度扫描, 结果示于图6。看出: 140°C 4小时固化的试样的 E_r' 在70°C后就急剧下降, 其 T_g 为130°C; 在170°C以后, E_r' 又随 T 提高很快增长, 表明固化反应进一步较剧烈地“补充”进行。170°C 2小时固化者 T_g 为190°C左右, 在210°C以后, E_r' 只略有提高, 更证明该试样固化趋于“完全”。170°C 1小时固化者之性能介于前二者之间。

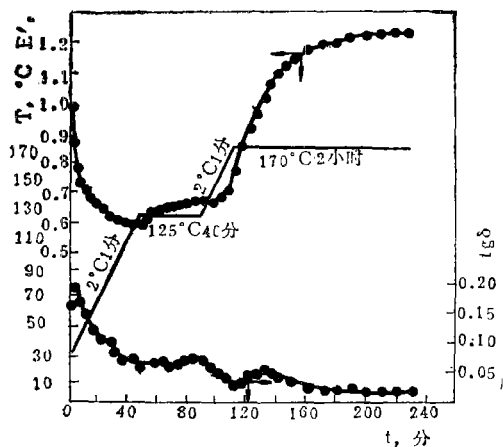


图 4 预浸料于170°C固化时的“时—力谱”

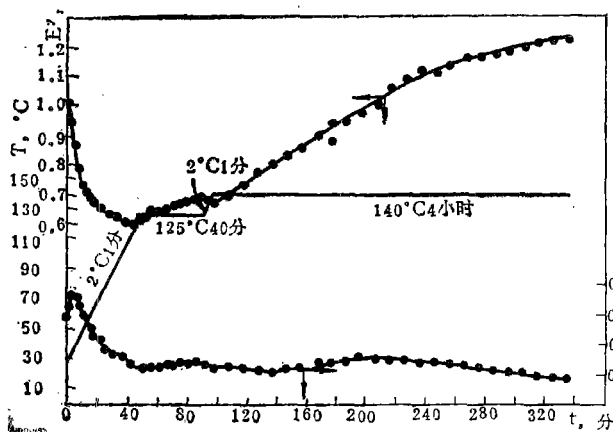


图 5 预浸料于140°C固化时的“时—力谱”

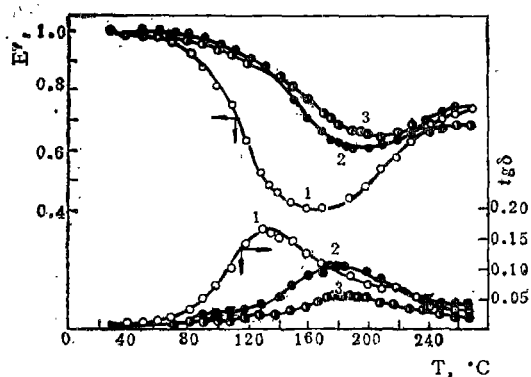


图 6 第二次扫描时的“热—力谱”(升温速度2°C/分)

1—经140°C 4小时; 2—经170°C 1小时;
3—经170°C 2小时。

4. 预浸料动态力学数据的计算

用“双层簧片分析法”在必要时可以计算

预浸料试样的动态力学数据: 由刚性层(如钢片)和粘弹性层(如预浸料)组成的双层簧片弯曲共振的模型如图7^[4]所示。粘弹性层储能

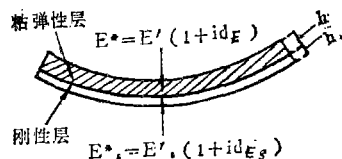


图 7 双层簧片弯曲共振模型图

模量 E' 由下式求出:

$$E' = \frac{12B'_s[(B'/B'_s) - 1]}{bh^3_s h_r(3 + 6h_r + 4h_r^2)} \quad (3)$$

其中 $h_r = h/h_s$ 即相对厚度; h —粘弹性层厚度;

h_s —刚性层厚度; b —双层簧片宽度;

$$B'_s = \frac{4\pi^2 M_s L^3 f_{rns}^2}{\alpha_n^4} \quad (4)$$

$$\frac{B'}{B'_s} = \frac{M f_{rn}^2}{M_s f_{rns}^2} \quad (5)$$

其中 M —双层簧片质量; M_s —刚性层质量;
 L —双层簧片厚度; f_{rn} —双层簧片共振频率; f_{rns} —刚性层的共振频率; α_n —形状因子, 对一阶的“夹紧-自由”共振 $\alpha_n = 1.875$ 。

可见, 与(3)式有关的各量中只有 f_{rn} 和 f_{rns} 需用振簧仪测出, 其余皆为常数。将(4)式(5)式的计算结果代入(3)式, 便可求得预浸料层的绝对动态弹性模量 E' 。又由于钢片在不同温度下的 f_{rns} 已预先测出, 因此欲求在各个温度下的 E' , 只需测定相应温度下双层簧片的 f_{rn} 即可。

粘弹性层的力学损耗 d_E 由下式求出:

$$d_E = \frac{d_B(B'/B'_s)}{(B'/B'_s) - 1} \quad (6)$$

其中 $d_B = \Delta f/f_{rn}$, 即双层簧片的力学损耗;

Δf —双层簧片的半宽度频率^[3]。

粘弹性层的损耗模量 E'' 为:

$$E'' = E' \cdot d_E \quad (7)$$

结 论

热塑性高分子体系在升温过程中分子组成

液压机械的橡胶油封性能测试研究

五一厂 伍淑芳 郭远才

一、前言

随着飞机飞行速度和高度的不断提高,要求液压附件向高速、高压、高温、耐介质好、使用寿命长等方向发展。因此,用于密封装置的橡胶油封泄漏是需待解决的重要问题之一。目前,控制油封质量的胶料一般只作常规性能测试,已不能满足在使用条件下油封性能变化规律和附件排故的需要。测试油封性能和开展模拟试验对油封设计结构参数的选定、材料的选择和工艺条件的制订等都有重要的现实指导意义。

本文是用航空工业部科技局下达我厂自行设计制造的橡胶油封性能试验设备,对液压机械的橡胶油封各项性能进行测试,探讨其一般变化规律。

二、实验

1. 实验装置

本实验采用油封测试仪器:油封唇口接触

※ ※

并不改变,而只有力学状态的变化。复合材料的基体树脂在受热固化过程中则是一个“运动”的体系,其分子结构瞬息万变。对指定树脂固化体系而言,其固化后的产物的T_g及高温力学性能将随其“热史”——固化工艺不同而有很大差异。用“双层簧片分析法”研究和评价碳纤维/环氧树脂等复合体系的固化工艺,是动态力学分析技术的新的尝试和开拓。实验表明,它不但具备了扭摆分析和动态簧片分析技术的优点,而且还有长处:试样制备方法简单;处于任何储存期的预浸料皆可测试;更逼真地反映复合材料固化过程流变学的复杂变化;必要

宽度测定仪、油封径向力测定仪和YHS-1型油封回转试验台,以液压机械密封装置的橡胶油封对其性能:唇口接触宽度、径向力、磨擦扭矩、唇口温度、低温起动性能、油封寿命进行了测试探讨。实验装置见图1、2、3。实验设备的技术规范、结构原理和使用方法参阅“橡胶油封性能试验设备使用说明书”。

2. 试样

规格:14×25×4.3(公称尺寸)。

材料:丁腈橡胶5080,硬度80。

金属弹簧:碳素弹簧钢丝(直径0.3毫米);弹簧直径1.6毫米;弹簧长度53毫米;弹簧张力伸长6%为50克。

三、实验结果及讨论

1. 油封唇口接触宽度的测试

油封唇口对轴的接触压力导致油封抱紧轴,所产生的密封接触带即为唇口接触宽度。根据

※ ※

时,它可以计算出预浸料片的动态力学数据。

致谢:漆宗能、过梅丽同志对本文初稿提出宝贵意见,谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] 范棠,航空材料, No.1(1981), 1.
- [2] Babayevsky, P.G. and Gillham, J.K., J. A.P.S., Vol.17(1973), 2076.
- [3] 刘士昕、过梅丽,玻璃钢, No.2(1981), 10.
- [4] Read, B. E. and Dean, G. D., The Determination of Dynamic Properties of Polymers and Composites, (1978).